

(正)



優先権、主権(国名・出願日・出願番号)

(1) アメリカ合衆国/97061/1月17日
特許出願第333163号

(金額200円) 特許法第33条
(但書の規定による特許出願)

昭和50年1月17日

特許庁長官 職

1. 発明の名称
シール用組成物およびそれに使用されるプライマー組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発明者
住所(居所) アメリカ合衆国ミシガン州ロウズクリフ
アドリアン、シャディレーン5346番
氏名 アーレン・ラスキン・ブライアント(氏名/名)

4. 特許出願人
住所(居所) アメリカ合衆国ニューヨーク州19046,
ニューヨーク市 アベニュー・オブ・ザ・アーヴィング
氏名(名称) インメント・コーポレーション
代表者 追完
国籍 アメリカ合衆国

5. 代理人
居所 東京都中央区日本橋/丁目2番ノ7号日本橋東海ビル
氏名 外国人 城芳正義

6. 送付書類の目録
(1) 明細書 / 選 (2) 優先権証明書 / 選
(3) 委任状 2通 (4) 翻譯書本 / 選式

50 138026

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51- 73561

⑫公開日 昭51. (1976) 6. 25.

⑬特願昭 50- 138026

⑭出願日 昭50. (1975) 11. 17.

審査請求 未請求 (全7頁)

序内整理番号 6692 48

7107 47
7160 45
7160 45

⑮日本分類

25(I)F8
26(S)G02
25(I)D52
25(I)A271.21

⑯Int.CI²

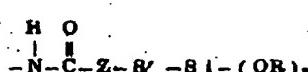
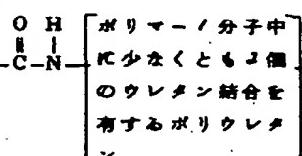
C09K 3/104
C08G 18/83
C08L 75/04
C08K 5/54

よりなる群から選ばれた基である]と、

(1) 少量のN-β-アミノエチル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン
との配合物であるプレポリマーよりなるシール用組成物。

(2) 重量基準で3~3.5%の塩素化ゴム、3~2.0%のカーボンプラック、0.1~2.0%のN-β-アミノエチル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、0.1~2.0%のエ-カーボン、ターゲー-1-ブチル-2-ヒドロオキシフェニル-2-クロルベンゾトリアゾール紫外線遮蔽剤、2.0~8.0%の塩素化ゴム用の無水芳香族溶媒および使用塩素化ゴム量の2.5~2.0%の塩素化ゴム用ポリマー性可塑剤よりなる、シール材に使用されるガラス用プライマー組成物。

(3) 重量基準で3~3.5%の塩素化ゴム、3~2.0%のカーボンプラック、0.1~2.0%のN-β-アミノエチル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、2.0~8.0%の塩素化ゴム用の無水芳香族溶媒および使用塩素化ゴム量の2.5~2.0%



を有する末端にケイ素を有する加硫可能なポリウレタンポリマー〔式中Rは1~6炭素原子の低級アルキル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基よりなる群から選ばれた二価の炭素基であり、Zは-S-および-NB'-〔式中B'は水素または1~6炭素原子の低級アルキル基である〕

すことができる。

の塩素化ゴム用のモノマー性またはポリマー性可塑剤よりなる、シール材に使用されるアクリル系ラッカーを塗布した鋼用のプライマー組成物。本発明の詳細な説明

本発明はキュア速度を向上させた、末端にケイ素を有する室温キュア可能な有機シール用組成物およびこのシール用組成物に使用される金属用およびガラス用プライマー組成物に関する。本発明のシール用組成物は自動車その他に急速キュアリングシール材として使用される。これらのシール材は風よけを自動車の車体に固定するときのような、ガラスを金属にシールするのに特に有用である。

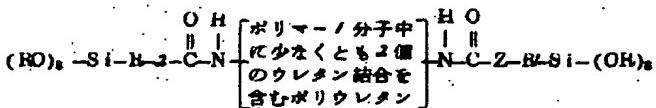
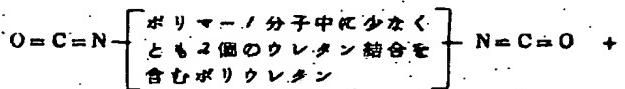
本発明に関する従来技術は米国特許第3,632,557号明細書に充分に記載されていると思われるので、この特許明細書を本発明の参考文献として引用する。

この特許明細書は加硫加能性末端にケイ素を有する有機ポリマーを記載している。このポリマーの構造および製法に図式によつて次の如くに表わ

アミノプロピルトリメトキシランを配合することによつて、著しく速いキュア速度をもつシール用組成物が得られることを見出した。ポリマーの重量基準で約0.5~2.0%の量が特に効果的であることがわかつた。

自動車の風よけガラス用シール材に要求されるキュア速度の一例として、大きな自動車製造会社の一社はシール材を取付けてから6時間以内に少なくとも3.4kg/cm²(56psi)のへき開強さを必要としている。前述の米国特許明細書に記載されている組成物を使用するときのキュア速度は6時間以内で0.7~2.1kg/cm²(1.4~3.0psi)、典型的には約1.76kg/cm²(2.9psi)となる。これに対して、本発明のシール用組成物は3.5時間のキュアリング時間で3.4kg/cm²(56psi)のへき開強さを示す。この試験に使用したへき開試験は補遺の項に説明してある。

本出願人は、ポリマーを被覆するために前述の有機ポリマーシール用組成物に使用されるオルガノケイ素化合物がアーマノプロピルトリメトキ



式中R'は1~6炭素原子の低級アルキル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基からなる群から選んだ二価の架橋基であり、Zは-S-および-NR'-（式中R'は水素または1~6炭素原子の低級アルキル基である）からなる群から選んだ基である。

本出願人は、これらのポリマーが自動車の風よけに使用するシール材に要求されるキュアリング速度をもたないという不利をもつことを見出した。

本出願人は前述の従来技術として既知の加硫可能なポリマーに少量のN-(アミノエチル、ア

ミノプロピルトリメトキシランを配合することによつて、著しく速いキュア速度をもつシール用組成物が得られることを見出した。好適なシラノール組合キュアリング触媒はジブチルスマジアセテートである。ポリマーの重量基準で約0.5~2.0%の量のN-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシランが自動車の風防ガラスシール材に特に要求されている次の仕様を満足させるのに必要なことがわかつた。

キュアリング速度：施工後6時間で少なくとも3.4kg/cm²(56psi)のへき開強さ

接着力：長時間の耐候試験後に優秀な接着力を失わないこと

臭気：不快な臭気のないこと

6ヶ月の老化試験の前後の粘度：450~850の範囲内のK値

シール材のたれ落ちがないこと

かたさ：ショアAのかたさが60以下であるこれらの仕様に対する各種試験の説明は本明細の

補遺の項に記載した。

本発明の実用的なシール用組成物の製造法を次の実施例で述べる。

実施例 1

米国特許第3,632,557号明細書に記載のタイプのポリマーは次の如くに製造される。

A ニアクスPPG2025ワン (Niax PPG2025 ONE. ニ オン、カーバイド、コーポレーション ンから市販されている分子量 2000のポリエーテルジオール)	2001.00g
ハイレンTM (Hyleno TM. デュポンから市販されている80 : 20品位のトルエンジイソシア ネット)	204.00
水 酸 酸	0.55
ジブチルスズジアセテート	0.45
B 無水トルエン	110.00
C 無水トルエン	81.00
シランA1110(ユニオン・	

カーバイド、コーポレーションか、

ら市販されているアーミノブロ

ビルトリメトキシラン) 68.30

D 無水メタノール 273.00

合 計 2738.30g

Aを無水条件で68.3°C (150°F)に加熱し、
68.3°Cに55分間保つてから、Bを加える。それ以後45分間にわたつて温度を徐々に下げる。
40.6°C (105°F)にする。約40.6°Cでの加熱をさらに2.25時間続けてから、Cを加える。
次の2.25時間にわたつて、温度を65.6~73.9°C (150~165°F)に保ちNCOが完全にならないことをチェックする。生成物をDと短時間還流加熱してから放置してアワを浮きあがらせて脱氣を行ない、最後に冷却する。

実施例 2

シール材を次の如く製造した。

の条件で行ない、生成シール材は減圧のままで
10~15分間放冷し、次に減圧シールを破り、
シール材を無水条件で包装する。

次の諸性質は実施例2に従つて作つたシール材
の代表的なサンプルを試験することによつて得られ
たものである。

キューリング速度: 約5時間で94kg/cm² (56
psi) のべき開強さ

接着性: 耐候試験機で87.8°C (190°F)で
1500時間試験後優秀な接着性

臭気: 不快臭なし

95°C (203°F)で老化試験したときの粘度 (K
值): 新しいシール材: 6.24、30日間の老化
試験後: 6.60、6ヶ月間の老化試験後: 7.18
シール材のたれ落ち: なし

かたさ: 6.3

本発明のシール材は正常の条件でもシール材と
しての性質および接着性を示すが、自動車の風防
用に使用するとき、前述の優れた性質を得るために
には、次に述べるガラス用および金属用プライマ

	重量部	ポリマー重量 基準の%
実施例1のポリマー	106.00	-
無水カーボンプラック	4.000	37.7%
テクシール A	1.55	1.46
ジブチルスズジアセテート (DBTDA)	0.10	0.09
N-β-アミノエチル-α-ア ミノプロピルトリメトキシ ラン(A-1120)	1.00	0.9%
合 計	148.65	-

実施例1のポリマーとテクシールA(約5%)
のヒマシワックスおよび4.2%の石綿よりなるザ
ベーカー、カスター、オイル、カンペニーから市
販されているレオロジー改良剤)とを二重ブラン
タリーミキサーに加え、3~4分間混合する。次に
DBTDAを加えて、3~5分間混合する。次に
トリメトキシラン化合物を加えて、約5分間混
合する。最後にカーボンプラックを加え、生成す
る混合物を水銀柱30cm(1.9インチ)の減圧
で3/4~1時間混合する。すべての混合は無水

を使用する必要がある。

ガラス用プライマー

塩素化ゴム	5 ~ 25重量%
フアニーズ系のカーボンプラック	2 ~ 20重量%
シラン△-1120 (実施例2参照)	0.1 ~ 2.0重量%
テヌビン3-27 [Tinuvin 3-27]	0.1 ~ 2.0重量%
エー(3', 5'-ジ-1-ブチル-2')	
ヒドロオキシフェニル)-3-クロル	
ベンゾトリアゾール、Ciba-Gelgyより市販)	
塩素化ゴム用の普通の無水溶媒	2.0 ~ 8.0重量%
塩素化ゴム用の通常の可塑剤:	使用塩素化ゴム量の2.5 ~ 3.0重量%

ガラス用プライマーに使用される塩素化ゴムは塩素含有量64 ~ 65%、分子量4,000 ~ 20,000のゴムでなければならない。この種のゴムの化学および分子構造は「トレタイズ・イン・コーティングス」 [Myers and Long: Treatise in Coatings, Vol. 1, Part 1 (Dekker, 1967)]

特開昭51-73561 (4)

に説明されている。この種のゴムはICIからたとえばアロブレン(Altoprene X-20)という商品名で、またヘルキユレスからパーロン(Parlon)という商品名で入手できる。5, 10, 20または1/2のような粘度の品種を使用できるが、20の品種のものが好ましい。

塩素ゴム用として従来使用されている無水の芳香族溶媒をガラス用プライマーの溶媒として使用することができる。含水溶媒であると、シランが加水分解されて破壊されるので、使用溶媒は無水でなければならない。

ガラス用プライマーに使用される可塑剤は塩素化ゴムと両立し得るポリマー性ポリエスチル可塑剤からなる群から選ばなければならない。この群の可塑剤はこの技術分野でよく知られている。ローム、アンドヘースから市販されているポリマー性ポリエスチル可塑剤であるペラブレックス(Paraplex) G-56が好ましい。

好適なガラス用プライマーは次の組成をもつ。

	重量%範囲
アロブレンメー-20 塩素化ゴム	1.5 ~ 2.0%
ペラブレックス G-56 可塑剤	1.5 ~ 2.0%
スター-リング R (Sterling R) カーボンプラック	4 ~ 10%
シラン A-1120	0.5 ~ 1.0%
テヌビン3-27 紫外線遮蔽剤	1 ~ 2%
無水トルエン	50 ~ 60%
	100%

アクリル系ラッカー塗装鋼に対する金属用プライマー

金属用プライマーは広義に見て広義のガラス用プライマー組成物と同一であるが、次の例外をともなう。

- (1) 紫外線遮蔽剤を省略する。
- (2) 可塑剤としてジイソデシル フタレートのような塩素化ゴムに対する従来のモノマー性可塑剤が好ましい。しかしながら、ガラス用プライマーの場合に述べたポリマー性の可塑剤もまた使用できる。

好適な金属用プライマーの組成を次に示す。

	重量%範囲
アロブレンX-20 塩素化ゴム	1.6 ~ 2.5%
ジイソデシルフタレート可塑剤	5 ~ 15%
スター-リング R カーボンプラック	2 ~ 5%
シラン△-1120	0.5 ~ 1.0%
無水トルエン	60 ~ 70%
	100%

プライマーおよびシール材の通常の使用法では風防ガラスの周囲にガラス用プライマーをブランで散布し、数分間プライマーを空気乾燥し、次にプライマーを散布した部分にシール材のビードを撒く。アクリル系のラッカーで塗装した車体の鋼に金属用プライマーをブランで塗装し、数分間乾させる。風防ガラス上のシール材のビードを車体鋼板に押しつける。

前述の如く塗布された本発明のシール材の接着性はシール材を使用している自動車の運転の強さ(圧潰に対する強さ)と実質的に密接な関係があることが立証された。

特開昭51-73561 (5)

同様にテクサシール A レオロジー改良剤も本発明の広範の範囲には必ずしも必要ではないが風防用シール材に特に要求されるずり落ちない性質および粘度を得るために必要である。所定の性質を得るために必要なこれらの材料の有効量の決定はこの分野の技術者の技術の範囲内でなし得ることである。

ジブチルスマジアセテートのようなシラノール結合触媒をポリマーの重量基準で約 1% 以上の量で使用するときには、シール材の接着性は経時的に劣化する。

A-1120 の代りに、これときわめて深い関係にあるアーテミノプロピルトリメトキシンラン A-1110 を使用すると、かなり長いキュア時間を要する。たとえばヨウ素 kg/d (5.6 psi) のへき開強さになるまでの所要時間は A-1120 を使用するときのヨウ素時間に対して A-1110 の場合には 2 倍を要する。

前記米国特許明細書記載の前記反応でポリマーを被覆する適当なオルガノケイ素化合物アーテミ

実施例 2 のシール材のキュア速度および強さにおよぼす N-アーテミノエチル-アーテミノプロピルトリメトキシンラン A-1120 の量の影響を次表に示す。

A-1120 の 重量% (ポリマー 重量基準)		へき開強さ kg/d	
		経過時間	
		ヨウ素時間	ナフ時間
0	425 (50 psi)	1406 (200 psi)	
0.5	408 (58 %)	3046 (291 %)	
1.0	422 (60 %)	2292 (326 %)	
1.7	436 (62 %)	3763 (393 %)	
2.0	422 (60 %)	3762 (390 %)	

本発明のシール材はまた充填剤、補強剤、レオロジー改良剤、紫外線遮蔽剤のような従来使用されているシール材添加剤を含むことができる。本明細書の実施例のカーボンブラックは、本発明を広範に解釈すれば必ずしも必要ではないが、前述の自動車の風防用に必要な特定の粘度、ずり落ちない性質およびかたさを得るために必要である。

ノブロピルトリメトキシンランを使用するとき、R は CH_3 であり、R' は C_6H_5 であり、Z は NH である。

本明細書では大部分が自動車の風防用シール材に要求される性質を得ることに関連して説明されているが、この技術分野の専門家には、これより奇抜でない用途のシール材が本発明で特定した範囲外でなし得ることが明らかである。

補遺 試験法

キュア速度 (へき開強さ)

アクリル系のラフカーパーを基板し、プライマーを塗布した板金の上に 1.0 mm × 6.4 mm ($1/4'' \times 1/4''$) のビードを押出し、その上に別の板金をのせる。接着した両方の板金をビードの平面に直角な平面上で引張る。

粘度

シール材 2.0 g が $P_1 = 4.22 \text{ kg/d}$ (60 psi) および $P_2 = 2.1 \text{ kg/d}$ (30 psi) の圧力でそれぞれ 2.6 cm ($1/100''$) のオリフィスを流すのに要する時間 t_1 および t_2 を測定し、 t_1

および K 値を求める次の式

$$K = P \times t^n$$

$$n = \frac{\log P_1 - \log P_2}{\log t_2 - \log t_1}$$

に挿入することによって決定される。

ずれ落ちはまたはたれ落ち

断面積が $6.4 \text{ mm} \times 6.4 \text{ mm}$ ($1/4'' \times 1/4''$) のシール材のビードをガラス板につけ、板を垂直に立ててキュアさせる。シール材は下方に作動またはずれ落ちはまたはたれ落ちしてはならず、もとの位置にとどまつていなければならぬ。

かたさ

キュアしたシール材のかたさはショア A-2 の硬度計によつて測定される。

本発明の実施態様は次の如く要約される。

(1) 少量がポリマー重量基準で約 0.5 ~ 2.0 % である特許請求の範囲 (1) に記載の組成物。

(2) 組成物がさらに従来使用されているシラノール結合触媒を含む前記 (1) 記載の組成物。

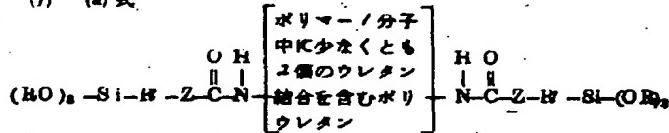
(3) 被膜がポリマーの重量の約1/10以下の量で使用される前記(2)記載の組成物。

(4) 媒がジフタルスメジアセテートである前記(3)記載の組成物。

(5) RがCH₃であり、R'がC₆H₅であり、ZがNHである前記(4)記載の組成物。

(6) 該組成物が6時間のモイストチャーキューリング後少なくとも250mg/cm²(26psi)のへき開強度を出し、K₁₀～K₅₀のK値で示される粘度を有し、また該組成物がさらに無水カーボンプラックおよび石綿とヒマシワックスとからなるレオロジー改良剤の有効量を含む前記(5)記載の組成物。

(7) (a)式



を有する、末端にケイ素を有する加硫可能なポリウレタン〔式中のRは1～6炭素原子の低級アルキ

5,000～20,000の分子量を有する塩素化ゴム15～20重量%、ポリマー性ポリエスチル可塑材15～20重量%、カーボンプラック～10重量%、シラン0.5～1.0重量%、紫外線遮蔽剤1～2重量%、および無水トルエン5.0～6.0重量よりなる特許請求の範囲(2)記載の組成物。

(8) 6%～6.5%の塩素含有率まで塩素化し、5,000～20,000の分子量を有する塩素化ゴム15～23重量%、ジソディルフタレート可塑剤5～15重量%、カーボンプラック～5重量%、および無水トルエン6.0～7.0重量よりなる特許請求の範囲(3)記載の組成物。

(9) (a)ガラス表面、(b)金属表面および(c)シール材および接着剤として作用する該ガラスおよび金属表面間にある特許請求の範囲(1)記載のシール用組成物よりなる積層製品。

(10) (a)ガラス表面、(b)金属表面および(c)シール材および接着剤として作用する該ガラスおよび金属表面間にある記(6)記載のシール用組成物よりなる積層製品。

特開昭51-73561 (6) ル基であり、Rは二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基とからなる群から選ばれた二価の架橋基であり、Zは—O—および—NB²⁺〔式中のRは水素または1～6炭素原子の低級アルキル基である〕よりなる群から選んだ基である」と、

(b) 少量のN-ヨードアミノエチル-アーバミノプロピルトリメトキシンランとを混合することによる急速キューリングシール用組成物の製造法。

(8) 少量が約0.5～2.0%である前記(7)記載の方法。

(9) 従来使用されているシラノール複合被膜をもまた混合する前記(8)記載の方法。

(10) 被膜がポリマーの重量基準で約1/10以下重量の量で混合する前記(9)記載の方法。

(11) 被膜がジフタルスメジアセテートである前記(10)記載の方法。

(12) RがCH₃であり、R'がC₆H₅であり、ZがNHである前記(11)記載の方法。

(13) 6%～6.5%の塩素含有率まで塩素化し、

(14) 金属表面が通常のペイントで塗装された自動車の車体であり、ガラスおよび金属表面にプライマーを塗装した前記(8)記載の積層製品。

(15) 使用されるガラス用プライマーが特許請求の範囲(2)に記載された組成物である前記(1)記載の積層製品。

(16) 使用されるガラス用プライマーが前記(8)に記載の組成物である前記(8)記載の積層製品。

(17) 使用される金属プライマーが特許請求の範囲(3)に記載の組成物である前記(1)記載の積層製品。

(18) 使用される金属用プライマーが前記(4)記載の組成物である前記(1)記載の積層製品。

代理人：弁理士 秋沢政光
外2名

* 前記以外の発明者および復代理人

(1) 発明者

住 所(居所) アメリカ合衆国 オハイオ州 3615, トレド
氏 名 ジヨセフ・オウガスト・ワイズ

(2) 復代理人

居 所 東京都中央区日本橋兜町3丁目3番地
太洋ビル 電 話 (666) 6563
氏 名 (3792) 秋 氏 政 光
居 所 同 上
氏 名 (6724) 佐 竹 家
居 所 同 上
氏 名 (7031) 井 口 定 雄

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-68625

⑫ Int. Cl. ⁴ C 08 G 18/83 C 09 J 3/16 C 09 K 3/10	識別記号 NGV PHV	府内整理番号 7311-4J 6681-4J D-2115-4H	⑬ 公開 昭和63年(1988)3月28日 審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)
---	-----------------	--	--

⑭ 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ湿分硬化性ポリウレタン並びにその用途
 ⑮ 特願 昭62-211519
 ⑯ 出願 昭62(1987)8月27日
 ⑰ 優先権主張 ⑲ 1986年8月28日⑳ 西ドイツ(D E)⑳ P3629237.0
 ㉑ 発明者 ウィンフリー・エム ドイツ連邦共和国、エルクラート、レルヒエンウエーク、
 メルリング 6
 ㉒ 発明者 トーレ・ボドラー ドイツ連邦共和国、モンハイム、ドイツセルストラーゼ、
 31
 ㉓ 出願人 ヘンケル・コマンディ トゲゼルシャフト・ア ドイツ連邦共和国、デュッセルドルフ・ホルトハウゼン、
 ハンケルストラーゼ、67
 ヴフ・アクティーン
 ㉔ 代理人弁理士 江崎 光好 外1名

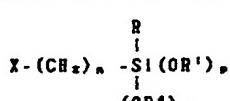
明細書

1. 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ湿分硬化性ポリウレタン並びにその用途

2. 特許請求の範囲

1) a) OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC0-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
 a') OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



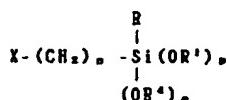
(式中、Xは-SH、-NHR²、R²CH-CH₂-O-、-(NH-CH₂-CH₂)_n-NHR²であり、nは1または2であり、R²は-CH₃、-CH₂-CH₃、-OB¹であり、R¹は-(CH₂-CH₂-O)_m-R²であり、R²は水素原子または炭素原子数1~10の場合によっては置換された脂肪族-および/または脂環式-または芳香族炭化水素残基であり、R²は炭素原子数1~10の場合によっては置換されたアルキル残基であり、R¹は炭素原子数1~4のアルキル残基でありそしてnは1~8で、mは1~30で、pは1以上でありそしてq+pは2以下を意味する。)

で表されるアルコキシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシラン基を末端にもつ複分硬化性ポリウレタン。

- 2) 線状のジ- および／またはトリオールが 300 ~ 6500 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項記載のポリウレタン。
- 3) 線状のジ- および／またはトリオールが 500 ~ 3000 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のポリウレタン。
- 4) 線状のジ- および／またはトリオールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサンジオール類、オクタンジオール類、ヒドロキシステアリルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシル化生成物、特にエトキシル化生成物またはプロポキシル化生成物である特許請求の範囲第 1~3 項

末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし
そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



[式中、X は -SH、-NHR²、R²CH-CH-CH₂-O-、

- (NH-CH₂-CH₂)_n-NR² であり、

n' は 1 または 2 であり、

R² は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR¹ であり、

R¹ は -(CH₂-CH₂-O)_n-R² であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1~10 の場合によっては置換された脂肪族- および／または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、R² は炭素原子数 1~10 の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R² は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり

の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 5) NCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均NCO-官能度が 1.2~1.8 である特許請求の範囲第 1~4 項の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 6) モノアルキルポリエーテルアルコールが 100 0 ~ 2000 の数平均分子量を有する特許請求の範囲第 1~5 項の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 7) a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および／またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数 1~18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

- a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および／またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を

そして

n は 1~8 で、 m は 1~30 で、 p は 1 以上でありそして $n+p$ は 2 以下を意味する。]

で表されるアルコキシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシラン基を末端にもつ複分硬化性ポリウレタンの製造方法。

- 8) 300~6500 の数平均分子量を有する線状のジ- および／またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

- 9) 500~3000 の数平均分子量を有する線状のジ- および／またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項または第 8 項記載の方法。

- 10) 線状のジ- および／またはトリオールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサンジオール類、オクタンジオール類、ヒドロキシステアリルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能

性または三官能性アルコールのアルコキシル化生成物、特にエトキシル化生成物またはプロポキシル化生成物を用いる特許請求の範囲第7~9項の何れか一つに記載の方法。

- 11) NCO-基を末端に持つ1.2~1.8の数平均NCO-官能度のポリウレタンを用いる特許請求の範囲第7~10項の何れか一つに記載の方法。
- 12) 1000~2000の数平均分子量を有するモノアルキルポリエーテルアルコールを用いる特許請求の範囲第7~11項の何れか一つに記載の方法。
- 13) a) OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
a') OH基を末端に持つ線状のジ-および/また

されたアルキル残基であり、

R^aは炭素原子数1~4のアルキル残基でありそして

nは1~8で、mは1~30で、pは1以上でありそしてq+pは2以下を意味する。】

で表されるアルコキシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンを、

場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通常の添加物と一緒に

シーリング・コンパウンドおよび/または接着剤として用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

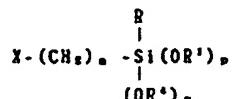
本発明は、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン、その製造方法およびそれを接着剤およびシーリング・コンパウンドに用いることに関する。

遊離NCO-基を持つ湿分硬化性の一成分ポリウレタン系は塗料、接着剤およびシーリング・コ

はトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



(式中、Xは-SH、-NHR^b、R^cCH-CH-CH₂-O-、

-(NH-CH₂-CH₂)_m-NR^dであり、

n'は1または2であり、

R是-CH₂、-CH₂-CH₂、-OR'であり、

R'は-(CH₂-CH₂-O)₂-R^cであり、

R^cは水素原子または炭素原子数1~10の場合

によっては置換された脂肪族-および/または

環式-または芳香族炭化水素残基であり、

R^dは炭素原子数1~10の場合によっては置換

シバウンドの基礎として公知である。ポリウレタン-アレボリマーのNCO-基の一部を、珪素原子の所のアルキル基がイソシアネートに対して反応性の基(例えばメルカブト基、アミン基)を有しているアルコキシラン類と反応するシステムも公知である(米国特許第3,627,722号明細書参照)。この手段によって種々の無機物表面への接合が改善されたと報告されている。しかしながら硬化(架橋)は必ず未反応の遊離NCO-基の参加下で行われる。

有機官能性アルコキシラン類と反応したポリウレタンは無機材料に対する多くのプライマーの成分でもある。この場合にも、SI(OR')_n-基が無機物の基体と本来の塗料との間の接着の改善を実現される。更にドイツ特許出願公開第2,551,275号明細書には、専らアルコキシラン末端基を介して硬化する自動車用シーリング・コンパウンドが開示されている。この場合、例えば63のショア-硬度を有する硬化物が得られる。

実質的にイソシアネート末端基を介して硬化する一成分・ポリウレタン系は、架橋の間に一部放出される二酸化炭素によって、硬化した物質中にしばしば小さな気泡を発生させる。これに対して $\text{Si}(\text{OR})_4$ -基を介しての硬化は原則として気泡を生じない。

従って、Si(OR)₂-基を有するポリウレタン系は硬化した状態においてあまり弾性のない硬質で且つ脆弱な物質を形成する。それ故に、この状態ではシーリング・コンパウンドの基礎として適していない。何故ならば、多くの用途分野で高いレジリエンスを持つ軟質の弾性物質が要求されているからである。それ故に、例えば上記のドイツ特許出願公開第2,551,275号明細書に記載された重合体系よりも良好な弾性を持つこの種の系が望ましい。

従って、本発明は、空気中湿分の存在下に気泡を形成することなく硬化しそして気泡を形成しない従来技術で公知の硬化性組成物に比べて良好な弾性を有する、 Si(OR)_4 -基を末端に持つ

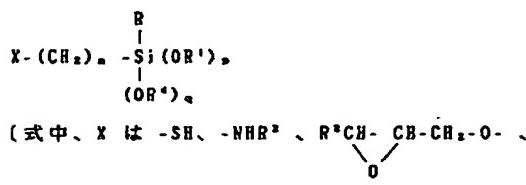
ポリウレタン-プレポリマーを課題としている。

この課題は本発明に従って、

- a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および／またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC0-基の一部を炭素原子数 1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

a') OH基を末端に持つ線状のジ- および／またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし
そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



- (NH-CH₂-CH₂)_n - NHR² であり、
 n' は 1 または 2 であり、
 R は -CH₃ 、 -CH₂-CH₃ 、 -OR¹ であり、
 R¹ は -(CH₂-CH₂-O)。_n - R² であり、
 R² は 水素原子または炭素原子数 1~10 の場合
 によっては 置換された脂肪族- および / また
 は 脂環式- または 芳香族炭化水素残基 であり、
 R³ は 炭素原子数 1~10 の場合 によっては 置換
 された アルキル残基 であり、
 R⁴ は 炭素原子数 1~4 の アルキル残基 あり
 そして
 n は 1~8 で、 m は 1~30 で、 p は 1 以上で
 あり そして q+p は 2 以下を意味する。]
 で表される アルコキシラン類 と 反応させる
 こと によって 得られる、 アルコキシラン基を

末端にもつ温分硬化性ポリウレタンによって解決される。

本発明で用いられる線状のジ- および／またはトリオールは、好ましくは 300～6500、特に 500～3000 の数平均分子量を有している。特に有利な代表的な化合物には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサンジオール類、オクタンジオール類、炭素原子数 14～22 のヒドロキシ脂肪アルコールの工業用混合物、特にヒドエロキシステアリルアルコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシリ化生成物、特にエトキシリ化生成物またはプロポキシリ化生成物がある。この場合、多くの疎水性および親水性が基本分子に与えることができる。多官能性アルコールにプロピレンオキサイドを専ら付加させることによって専ら疎水性の分子を得ることも可能で

あり、一方、エチレンオキサイドでの付加あるいは独占的なオキシアルキル化で更に親水性の分子を得ることも可能である。このことは最終的架橋反応の後に形成される巨大分子に影響を及ぼす。

更に、ポリヒドロキシル化合物としてはアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸の如き低分子量のジカルボン酸と上述のポリオールとより成るポリエステルも用いることができる。

芳香族ジイソシアネートの代表的な化合物としては以下のものが挙げられる：

2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート、特に工業用混合物；p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタリンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート。

脂肪族ジイソシアネートの代表例には特に1,

4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジクロヘキサメタンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート並びに、二量体脂肪酸ニトリルを水素化することによって生じるアミン類のホスゲン化によって得られる工業用イソシアネートがある。

モノイソシアネートの代表例としては先ず第一にフェニルイソシアネート、トルイルイソシアネートおよびナフチレンイソシアネートの如き芳香族系がある。

本発明に従って用いることのできる線状または分枝状脂肪族アルコールとしては特にメタノール、エタノール、プロパンノール類、ブタノール類およびヘキサンノール類並びに、脂肪酸の還元反応によって得られる炭素原子数8~18の第一アルコール、例えばオクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノールおよびオクタデカノール、特にそれ

らの工業用混合物が挙げられる。炭素原子数4~18のモノアルコールが特に有利である。何故ならばこれらの低級アルコールは水不溶の状態で製造することが困難であるからである。

更に、種々の分子量のモノアルキルポリエーテルアルコールも用いることができる。この場合、それらの数平均分子量は1000~2000であるのが有利である。特に有利な代表的化合物は例えばモノブチルプロピレングリコールである。

NCO-基を末端に持つポリウレタンのNCO-官能度が小さければ小さい程、硬化したシラン化最終生成物を益々軟質に調整できる。それ故にNCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均NCO-官能度が1.8~1.2であるのが有利である。

前述の一般式のアルコキシランは市販の化合物である。この種の化合物の説明並びにその仕様は、Plueddesmann の "Silan Coupling Agents" という表題の本(Plenum Press、ニューヨーク(1982))にある。

ポリウレタンの遊離NCO-基と前述の一般式の

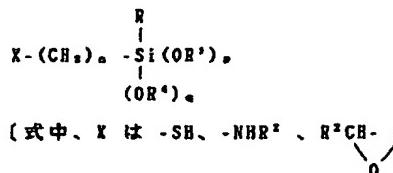
アルコキシランとの反応は例えば米国特許第3,627,722号明細書か公知の如き触媒の存在下に行うのが有利である。触媒とジジブチル錫ジラウレートを用いるのが特に有利である。

本発明は更に、

a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

a') OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし
そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



で表されるアルコキシシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法にも関する。

更に本発明は、上述のアルコキシシラン基を末端に持つポリウレタンプレポリマー並びに場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通常の添加物を含有する湿分硬化性接着剤およびシーリング・コンバウンドにも関する。フィラーとしてはイソシアネートに対して不活性の無機化合物、例えばチークまたは石灰粉、沈降珪酸および/または高熱処理珪酸、ゼオライト、ペントナイト、粉碎した鉱物並びに当業者に知られているその他の無機系フィラーが適している。更に有機系フィラー、特に短いステープルファイバーおよびその類似物も用いることができる。幾つかの用途にとっては、組成物に相容性を与えるフィラー、例えばPVCの如き膨潤性合成樹脂が特に有利である。

代表的な硬化触媒は既に記したジブチル錫ジラウレートである。組成物に硬化促進剤として作用する架橋剤、例えばエチルトリニアセトキシシランも添加するのが有利である。

本発明を以下に有利な実施例および比較例によって更に詳細に説明する。

実施例 1

加熱できる攪拌式反応器中で窒素ガス雰囲気で800部(0.8当量)のポリプロビレングリコール(分子量:2025)および150部(1.2当量)の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を攪拌しながら80℃で反応させる。約5時間後に1.77%の理論NCO-基含有量が達成される。その後に150部(0.2当量)のポリプロビレングリコール、モノブチルエーテル(分子量750)を添加しそして0.76%の理論NCO-含有量まで更に反応させる。この値に達した後に39.2部(0.2当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.23部のジブチル錫ジラウレートを添加しそして更に2時間攪拌する。全ての反応を

80℃のもとで行う。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で200,000mPa.sである。

比較例 A

実施例1に従う条件のもとで、800部(0.8当量)のポリプロビレングリコール(分子量2025)および150部(1.2当量)のMDIからNCO-末端基を持つプレポリマーを製造する。これを第二番目の反応段階に78.4g(0.4当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.21部のジブチル錫ジラウレートと完全に反応させる。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で240,000mPa.sである。

実施例 2

実施例1に従う条件のもとで、900部(0.9当量)のポリプロビレングリコール(分子量:2025)、4.5部(0.1当量)のトリメチロールプロパンおよび212.5部(1.7当量)MDIを反応させて末端にNCO-基を持つプレポリマーを得る(NCO-

含有量: 2.6%）。これに26.25g(0.35当量)のブタノールを添加しそして1.2%の理論NCO-含有量を達成した後に68.6g(0.35当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.2部のジブチル錫ジラウレートを添加する。全ての反応を窒素雰囲気下で80℃にて行う。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

比較例 B

実施例2の末端にNCO-基を持つ中間生成物を、137.2g(0.7当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.2部のジブチル錫ジラウレートと反応させる。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

実施例 3

実施例1、2および3からの末端にアルコキシシラン基を持つプレポリマーをそれぞれ7.5

重量%のエチルトリアセトキシシランおよび1.5重量%のジブチル錫ジラウレートと混合しそして空気中湿分にて硬化させる。硬化した生成物の機械的性質をDIN 53504に従って約2mmの厚さのフィルムにて試験する。

表から、

本発明の末端にアルコキシシラン基を持つポリウレタンが空気に接して硬化した後に顕著に大きい破断時伸び率を示すことが判る。

表

下記実施例の プレポリマー	破断時伸び率 (N/cm ²)	伸び率 (%)
実施例 1	30	150
比較例 A	50	50
実施例 2	10	150
比較例 B	10	25

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史